

DuPont.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509034

(43) 公表日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
D 0 6 M 15/277		7633-3B	D 0 6 M 15/277
C 0 8 F 220/22	MMT	8619-4J	C 0 8 F 220/22
C 0 8 L 33/18	L J G	8619-4J	C 0 8 L 33/18
/(C 0 8 F 220/22			
220:18			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-523225  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月7日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)10月13日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/03434  
 (87) 国際公開番号 WO94/24179  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)10月27日  
 (31) 優先権主張番号 08/048,350  
 (32) 優先日 1993年4月14日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国デラウェア州 19898, ウ  
 イルミントン, マーケットストリート1007  
 (72) 発明者 レイフオード, キンバリー・ゲイセン  
 アメリカ合衆国デラウェア州 19707, ホ  
 ツケシン, ワインディングヒルドライブ8  
 (72) 発明者 グリーンウッド, エドワード・ジェイムズ  
 アメリカ合衆国デラウェア州19707-2209,  
 ホツケシン, ラフアエルロード23  
 (74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水性および撥油性のフルオロ (メタ) アクリレートコポリマー

## (57) 【要約】

ビニリデンクロライドおよびアルキル (メタ) アクリレ  
 ートと、そして必要に応じてN-メチロール-アクリル  
 アミド、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートおよ  
 び (または) アルコキシ (メタ) アクリレートと共重合  
 されたパーフルオロアルキルエチル (メタ) アクリレ  
 ートの低級同族体は、湿和な条件下で高水準の撥水性、撥  
 アルコール性および撥油性を布に付与する。

## 【特許請求の範囲】

## 1. ポリマー単位が

- a) 50～80重量%のパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート、
- b) 10～40重量%の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレート、
- c) 10～40重量%のビニリデンクロライド、
- d) 0～2重量%のN-メチロール-アクリルアミド、
- e) 0～2重量%の2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび
- f) 0～5重量%の2-ヒドロキシエチルメタクリレート/エチレンオキサ

イド付加物

から実質的になり、上記のパーフルオロアルキル-エチル(メタ)アクリレートが式：



(式中、RはHまたは $CH_3$ であり、またkは4、6、8、10および12である)

を有するモノマーの混合物の形をとり、

kが4またはそれ以下であるモノマー25～70重量%、

kが6であるモノマー20～40重量%、

kが8であるモノマー5～25重量%、

kが10またはそれ以上であるモノマー0～15重量%

からなる分布を有するコポリマー。

## 2. フルオロ(メタ)アクリレートモノマーの分布が

kが4またはそれ以下であるモノマー45～70重量%、

kが6であるモノマー20～35重量%、

kが8であるモノマー5～10重量%、

kが10またはそれ以上であるモノマー0～5重量%

から実質的になる請求項1記載のポリマー。

## 3. フルオロ(メタ)アクリレートモノマーの分布が

kが4またはそれ以下であるモノマー25～45重量%、

kが6であるモノマー25～40重量%、

k が 8 であるモノマー 10～25 重量 %、

k が 10 またはそれ以上であるモノマー 1～15 重量 %

から実質的になる請求項 1 記載のポリマー。

4. R が  $\text{CH}_3$  である請求項 1 記載のポリマー。

5. 繊維質の基材に請求項 1、2、3 または 4 のいずれかに記載のポリマーの水  
性乳濁液を施し、このように処理した基材を乾燥することから本質的になる、上  
記基材に撥油および撥水性を付与する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の名称

撥水性および撥油性のフルオロ（メタ）アクリレート  
コポリマー

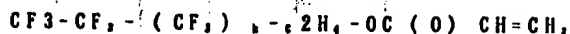
## 発明の分野

ここに記載する本発明は、従来の技術において行なわれた、処理される基材の熱キュアリングを必要とすることなしに布に撥油性、撥アルコール性および撥水性を与える、パーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレート、ビニリデンクロライドおよびアルキル（メタ）アクリレートから誘導されるポリマー単位を含む新規なコポリマーに関する。本明細書において「（メタ）アクリレート」という用語はすべての場合、アクリレートまたはメタクリレートのいずれかをさすために用い、また「N-メチロール（メタ）アクリルアミド」という用語はN-メチロールアクリルアミドまたはN-メチロールメタクリルアミドをさすのに用いる。

## 発明の背景

撥油性および撥水性を与えるための織物処理剤としての効用を有するパーフルオロアルキル（メタ）アクリレートを含むコポリマーが知られている。施用に際して熱キュアリング工程を必要としない溶媒をベースとする処方物は米国特許第3,920,614号中にKirimotoおよびHayashiによって述べられているが、環境および安全の懸念のため、このような施用はほとんどすべて有機溶媒の代りに水性処方物から行うべきことが現在要求される。米国特許第4,742,140号においてGreenwood、Lore、およびRaoは、パーフルオロアルキルエチルアクリレート／ビニリデンクロライド／アルキル（メタ）ア

クリレートコポリマーを開示しており、これは水性処方物からポリアミド織物基材に施用の後、撥油性と撥水性とを基材に与えた。Greenwoodらのパーフルオロアルキルエチルアクリレートモノマーは式：



を有し、このモノマーの分子量の分布は

k が 4 またはそれ以下のフルオロモノマーは 0 ~ 10 重量 %、

k が 6 であるフルオロモノマーは 45 ~ 75 重量 %、

k が 8 であるフルオロモノマーは 20 ~ 40 重量 %、

k が 10 であるフルオロモノマーは 1 ~ 20 重量 %、

k が 12 またはそれ以上のフルオロモノマーは 0 ~ 5 重量 %

である。水性乳濁液から施すことのできる従来の組成物はすべて施用および乾燥の後に熱キュアリング工程を必要とする。例えば Greenwood らは少なくとも 30 秒、典型的には 60 ~ 180 秒にわたって布を 140℃ ~ 190℃ で熱処理した。

#### 発明の概要

本発明はビニリデンクロライドおよび非弗素化アルキル（メタ）アクリレートと、必要なら N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、および（または）アルキルオキシ（メタ）アクリレートと共重合したパーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレートの分布のある低級同族体をベースとする新規な水性乳濁液に関する。本発明はまた撥油剤、撥水剤および撥アルコール剤としてコポリマーを使用することにも関係する。本コポリマーは、慣用的な水性の布処理組成物について商業的に有用な反撥特性を実現するのに必要なものより温和な乾燥およびキュア

リング条件の下で、高水準の撥水性、撥アルコール性および撥油性を布に与える。この水性分散液は、木綿、セルロース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、レーヨン、アセテートならびに紙および皮の基材を含めての天然繊維または合成繊維からつくられる各種の織られたおよび不織の織物布を処理するために使用できる。

#### 発明の詳細

本発明の新規なコポリマーを製造するのに有用なパーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレートは式：



（式中、R は H または CH<sub>3</sub> であり、また k は 4、6、8、10 および 12 である）

を有するモノマーの混合物の形をとり、この混合物は、実質的に

k が 4 またはそれ以下であるモノマー 25~70重量%、

k が 6 であるモノマー 20~40重量%、

k が 8 であるモノマー 5~25重量%、

k が 10 またはそれ以上であるモノマー 0~15重量%

からなる。

特別な態様（以下「低位分布」と称する）において、分布は実質的に

k が 4 またはそれ以下であるモノマーが 45~70重量%、

k が 6 であるモノマーが 20~35重量%、

k が 8 であるモノマーが 5~10重量%、

k が 10 またはそれ以上であるモノマーが 0~5重量%

である。

他の特別な態様（以下「中位分布」と称する）において、分布は実質的に

k が 4 またはそれ以下であるモノマーが 25~45重量%、

k が 6 であるモノマーが 25~40重量%、

k が 8 であるモノマーが 10~25重量%、

k が 10 またはそれ以上であるモノマーが 1~15重量%

である。

「中位分布」をベースとする本発明のフルオロポリマー特に実施例 6 のフルオロポリマーは、その工業的入手性のため本発明を実施するのに最良な方式である。

非弗素化（メタ）アクリレートは、アルキル基が 2~20個、望ましくは 8~18 個の炭素を含む直鎖または分枝鎖であるアルキル（メタ）アクリレートからなる。 $C_2 \sim C_{18}$ アルキル（メタ）アクリレート（直鎖または分枝鎖の）の例は、アルキル基がエチル、プロピル、ブチル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、イソデシル、ラウリル、セチルまたはステアリル基であるアルキル（メタ）アクリレートであるが、これに限定されない。好ましい例は 2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートおよびステアリルアクリレートである。選択してよい N-メチロールモノマーの

例はN-メチロールアクリルアミドおよびN-メチロールメタクリルアミドであるが、これらに限定されることはない。選択してよいヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは炭素原子が2~4個の範囲であるアルキル鎖長を有し、またその例は2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。選択してよいアルキルオキシ(メタ)

アクリレートもまた、炭素原子が2~4個の範囲であるアルキル鎖長を有し、またガスクロマトグラフィー/質量スペクトル分析により測定されるごとく1分子あたり1~12、望ましくは4~10、そして最も望ましくは6~8のオキシアルキレン単位を含む。ポリ(オキシアルキレン)-(メタ)アクリレートの特定な例は、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと9モルのエチレンオキサイドとの反応生成物(2-ヒドロキシエチルメタクリレート/9-エチレンオキサイド付加物としても知られる)および2-ヒドロキシエチルメタクリレートと6モルのエチレンオキサイド(2-ヒドロキシエチルメタクリレート/6-エチレンオキサイド付加物としても知られる)であるが、これらに限られることはない。一つの態様において、コポリマーは50~80重量%のパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート、10~40重量%の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレート、10~40重量%のビニリデンクロライド、0~2重量%のN-メチロールアクリルアミド、0~2重量%のヒドロキシエチルメタクリレートおよび0~5重量%のポリ(オキシエチレン)メタクリレートからつくられる。

本発明の弗素化コポリマーは、パーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート同族体と、ビニルクロライド、アルキル(メタ)アクリレート、そして必要ならばN-メチロール(メタ)アクリルアミドおよびヒドロキシアルキル-またはアルキルオキシ-(メタ)アクリレートとを遊離ラジカルで開始される乳化重合により水中で製造される。本発明のフルオロポリマーは、攪拌手段および外部的な加熱および冷却手段を具備する適当な反応槽内で、上記のモノマーを水中で界面活性剤とともに攪拌することにより製造される。遊

離ラジカル開始剤を添加しそして温度を40~70℃にあげる。得られるポリマーの

分子量を調整するために重合調節剤または連鎖移動剤を添加してよい。反応生成物は水性分散液であり、これは水でさらに希釈する。重合開始剤の例は2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドまたは2,2'-アゾビス(イソブチルアミジン)ジヒドロクロライドであるが、これに限られはしない。重合調節剤または連鎖移動剤の例はドデシルメルカプタンであるが、これに限られない。

本発明のフルオロポリマーは、処理した基材を室温(約20℃)以上に加熱することなく、織物布のような繊維質材料に撥油性および撥水性を与えるであろう。従ってフルオロポリマーは、パージングまたは噴霧のような慣用的な技術によって水性乳濁液の形で基材に施されてよく、その後、過剰の液体が絞り出されあるいは真空により除去される。過剰の液体が除かれた後の基材の撥水および撥油性の発現は単に処理された基材の空気乾燥で行なわれる。空気乾燥を行うのに必要な時間は、当技術に熟達する者が観察するならば明らかとなろう。予想されるごとく、処理された基材の空気乾燥を完了するのに必要な時間は、基材の組成と重量、空気乾燥を開始する時に基材が保持する液体の量などのような多くの因子に依存しながら変化するであろう。本発明のポリマーの反撥特性を発現するためには加熱は必要ではないが、空気乾燥の完了を早めるために、処理した布を数秒間程度温めてよい。ある態様においては、処理した布は約20℃で約16~24時間空気乾燥され、また別な態様においては大体同じ温度で約72時間空気乾燥された。さらに別な態様において、処理した布は約20℃で約16~24時間乾燥され、その後約38℃で約10

秒加熱された。

本発明を例示する以下の実施例において、「パーフルオロアルキルエチルアクリレート混合物A」および「パーフルオロアルキルエチルアクリレート混合物B」は、上記した「低位分布」および「中位分布」を有するパーフルオロアルキルエチルアクリレートの混合物をそれぞれさす。

#### 実施例 1

以下を混合することにより水性乳濁液を調製した。



64.0 g のパーフルオロアルキルエチルアクリレート混合物 A

18.0 g のステアリルメタクリレート

8.0 g のステアリン酸 / 14-エチレンオキサイド付加物

2.0 g の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート / 9-エチレンオキサイド  
付加物

1.0 g の N-メチロールアクリルアミド

1.0 g の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

0.5 g のドデシルメルカプタン

140.0 g の脱イオン水

攪拌機、温度計およびドライアイス凝縮器を具備したガラス反応槽にこの乳濁液を入れた。混合物を窒素ガスで 1 時間バージし、次いで窒素バージを正圧の窒素遮蔽に切りかえた。この水性モノマー乳濁液に 18.0 g のビニリデンクロライド、50.0 g のアセトンおよび 10 g の脱イオン水中に溶解した 1.0 g の 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドを添加して重合を開始した。得られる混合物を 50℃ に加熱しそして 8 時間 50℃ に保った。この重合により、固形物の含有率が 34.8% である重量 321 g のポリマーラテックスが生成した。

## 実施例 2

以下を混合することにより水性乳濁液を調製した。

30.0 g のパーフルオロアルキルエチルアクリル混合物

10.0 g のステアリルアクリレート

4.0 g のステアリン酸 / 14-エチレンオキサイド付加物

1.0 g の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート / 9-エチレンオキサイド  
付加物

0.15 g のエトキシ化カルボキシ化オクタデシルアミン

0.5 g の N-メチロールアクリルアミド

0.5 g の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

0.25 g のドデシルメルカプタン

10.0 g のヘキシレングリコール

100.0 g の脱イオン水

攪拌機、温度計およびドライアイス凝縮器を具備したガラス反応槽にこの乳濁液を入れた。混合物を窒素ガスで1時間バージし、次いで窒素バージを正圧の窒素遮蔽に切りかえた。この水性モノマー乳濁液に10.0 g のビニリデンクロライド、50.0 g のアセトンおよび5 g の脱イオン水中に溶解した0.5 g の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドを添加して重合を開始した。得られる混合物を50℃に加熱しそして8時間50℃に保った。この重合により、固形物の含有率が31.1%である重量175 g のポリマーラテックスが生成した。

実施例3～10および対照物AおよびB

表1に示す組成を与えるように実施例2の手続きに実質的に従っ

て乳濁ポリマーを調製した。

表 1

実施例／対照物中のモノマーの量  
(重量部)

モノマー	3	4	5	6	7	8	9	10	A	B
パーフルオロアルキルエチルアクリレートB	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0
パーフルオロアルキルエチルアクリレートA	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0
パーフルオロアルキルエチルメタクリレートB	0	0	60	60	80	50	60	60	60	60
2-エチルヘキシルメタクリレート	20	0	20	0	0	0	0	0	0	0
2-エチルヘキシルアクリレート	0	0	0	20	10	10	0	0	0	0
ステアリルメタクリレート	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
ステアリルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	20	40	0
ラウリルアクリレート	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
ビニリデンクロライド	20	20	20	20	10	40	20	20	0	20
N-メチロールアクリルアミド	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2-ヒドロキシエチルメタクリレート／10-エチレンオキサイド付加物	2	2	2	0	0	0	2	2	2	0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート／7-エチレンオキサイド付加物	0	0	0	2	2	2	0	0	0	2

## 試験方法

実施例1～10、対照物A、Bおよびその他の対照物のフルオロポリマーで処理した基材を評価するために以下の試験方法を用いた。

## 反撥性試験

## 1. 布の処理

選んだ布にパディングにより施した後に、布の重量に基づいて900~1200ppmの水準の弗素を得るように、ポリマー分散液の一部を水によってポリマー含有率0.5~2%にまで希釈した。試験のために選んだ布には、ナイロンの青いタフタ、ポリオレフィン不織布および未染色のナイロンと木綿の室内装飾用布が含まれた。ポリオレフィンの布を室温で24時間乾燥しそして38℃で10秒間熱処理した。ナイロンタフタの布を24時間空気乾燥しそして室内装飾用布を72時間空気乾燥した。

## 2. 撥水性噴霧試験

処理した布の試料をAmerican Association of Textile Chemists and ColoristsのAATCC Standard Test Method No.22を用いて撥アルコール性につき試験した。この試験においては、直径6インチ(15.2cm)のプラスチックの輪に展張された布の試料に250mlの水を27°の角度をなす細い水流として注下した。水は布の試料の上方6インチ(15.2cm)に懸垂した漏斗から放出した。余分の水を除去した後、公表された標準と対比して視覚的に布を評価した。評点100は水の浸透または表面の付着のないことを、評点90はまちまちの粘着またはぬれが僅かなことを、それより低い評点はぬれがより大きいことをそして評点0は完全なぬれを示す。

## 3. 撥水性試験

表2に示す水とイソプロピルアルコール(IPA)とからつくられる一連の標準試験溶液を布の試料に液滴として施した。番号の最も小さい試験液(反撥評価番号1)から始めて、少なくとも2インチ離れた三つの場所にそれぞれ液滴(直径約5ミリ、体積0.05ml)を一つ置いた。液滴を10秒間観察した。10秒後に三つの液滴のうち二つがまだ球状から半球状に見えるならば、次に大きい番号の試験液を隣接する場所におきそして10秒間観察した。ある試験液で、三つの液滴のうち二つが球状から半球状のままであることができなくなるまでこの手続を続けた。布の撥水性は、三つの液滴のうち二つが球状から半球状のままである試験液の最も大きい番号であった。

表 2

## 標準水試験溶液

撥水性 評価番号	組 成		撥水性 評価番号	組 成	
	IPA, %	水, %		IPA, %	水, %
1	2	98	7	50	50
2	5	95	8	60	40
3	10	90	9	70	30
4	20	80	10	80	20
5	30	70	11	90	10
6	40	60	12	100	0

## 4. 撥油性

処理した布試料を以下に行ったように AATCC Standard Test Method No. 118 を変改したものによって撥油性につき試験した。番号の最も小さい液体（反撥評価番号 1）から始めて、少なくとも 5 ミリ離れた三つの場所にそれぞれ液滴（直径約 5 ミリ、体積 0.05 ml）を一つ置いた。液滴を 30 秒間観察した。この時間の後に三つの液滴

のうち二つの形状がまだ球状から半球状であり、液滴の周辺にウィッキング (wicking) がないならば、次に大きい番号の試験液を隣接する場所におきそして 30 秒間観察した。ある試験液で、三つの液滴のうち二つが球状から半球状のままであることができなくなる、あるいはぬれまたはウィッキングが起きるまでこの手続きを続けた。布の撥水性は、三つの液滴のうち二つが球状から半球状のままであり 30 秒間にわたってウィッキングが起らない試験液の最も大きい番号であった。

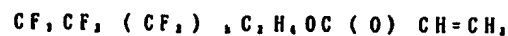
表 3

## 撥油性試験液

撥油評価番号	試験溶液
1	Nuj 1* 精製鉱油 (*Plough, Inc. の商標)
2	容積65/35のNujol/n-ヘキサデカン
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン

実施例 1～10および対照物 A、B、C および D（下記に述べる）のすべて水性乳濁液であるフルオロポリマー組成物で布を処理するために上記の三つの試験方法を用いると、実施例 1～10のフルオロポリマーは、先行技術の手順によって高い温度でキュアリングを行う必要なしに、被験布に撥油性および撥水性を与えるが、対照物のポリマーはこれらを全く与えないかあるいは商業的に適切な程度には与えないことが示された。対照物 A はビニリデンクロライドから誘導されるポリマー単位を含まなかった。対照物 B は非弗素化（メ

タ）アクリレートから誘導されるポリマー単位を含まなかった。対照物 C は 60% のパーフルオロアルキルエチルアクリレート、20% のステアリルアクリレート、20% のビニリデンクロライド、1% の N-メチロールアクリルアミド、1% の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび 2% の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/エチレンオキサイド（6）付加物からなった。対照物 C での仕上げを行うために用いたパーフルオロアルキルエチルアクリレートは一般式



（式中、Greenwoodらによって述べられているように k は 4、6、8、10 および 12 以上である（上記参照））によって特徴づけられるモノマーの混合物であった。対照物 D は米国特許第 4,595,518 号中に記載の物理的配合物から得られる織物用の商業的な反撥用製品であり、

1. パーフルオロアルキルエチルシトレートウレタン (陰イオン性分散液)、
2. 75/25/0.25/0.25パーフルオロアルキルエチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/N-メチロールアクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレートコポリマー、
3. 65/35/0.25パーフルオロアルキルエチルメタクリレート/ラウリルメタクリレート/N-メチロールアクリルアミドコポリマー、および
4. Tween 80界面活性剤で分散され、そしてポリジメチルアミノエチルメタクリレート/アクリル化合物によってpHが調整されたネオプレンラテックスをベースとする。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 94/03434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08F220/22 D06H15/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08F D06H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 234 724 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 2 September 1987 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "B" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 1994

Date of making of the international search report

02.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 3818 Patentaan 2  
NL - 2180 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 431 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Cauwenberg, C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 94/03434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0234724	02-09-87	US-A- 4742140	03-05-88
		AU-B- 600924	30-08-90
		AU-A- 6792087	30-07-87
		CA-A- 1271892	17-07-90
		FI-B- 89374	15-06-93
		JP-A- 62179517	06-08-87
<hr/>			

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

C O B F 214:08

220:54

220:28)

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, K R, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN

(72) 発明者 デッター, ロバート・ハロルド

アメリカ合衆国デラウェア州19707-9353.

ホツケシン. アムズデンレイン709